

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-089769
(43)Date of publication of application : 28.03.2003

(51)Int.Cl. C09D183/04
C09D171/00
C09D183/02
C09D183/14
H01L 21/316

(21)Application number : 2001-283539 (71)Applicant : ASAHI KASEI CORP
(22)Date of filing : 18.09.2001 (72)Inventor : HANABATAKE HIROYUKI
IOKA TAKAAKI

(54) COATING COMPOSITION FOR PRODUCING ELECTRICAL INSULATING THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition for producing an electrical insulating thin film, capable of producing such a porous silica thin film that is low in relative dielectric constant, has mechanical strength sufficiently endurable to a CMP (chemical-mechanical polishing) operation in a copper wiring process for a semiconductor device, and scarcely generates gas when viae are formed.

SOLUTION: This coating composition for producing the electrical insulating thin film contains a specified organic polymer containing a silica precursor and a polyether block copolymer, an acid catalyst, and a solvent, wherein the silica precursor contains a specified amount of silicon atoms which are derived from a monofunctional, bifunctional, and trifunctional alkoxy silane based on an amount of silicon atoms which are derived from a tetrafunctional, heptafunctional, and hexafunctional alkoxy silane.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-89769

(P2003-89769A)

(43)公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 J 0 3 8
171/00		171/00	5 F 0 5 8
183/02		183/02	
183/14		183/14	
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	G
		審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)	

(21)出願番号 特願2001-283539(P2001-283539)

(22)出願日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 花畠 博之

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

(72)発明者 井岡 崇明

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 絶縁薄膜製造用の塗布組成物

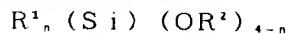
(57)【要約】

【課題】 多孔性シリカ薄膜の比誘電率が低く、半導体素子の銅配線工程におけるCMP工程に十分耐える機械的強度を有し、かつピア形成時のガス発生の少ない多孔性シリカ薄膜を提供する。

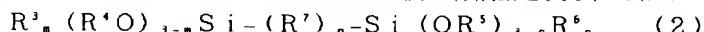
【解決手段】 4～6官能基性のアルコキシランに由来する珪素原子に対して特定量の1～3官能性のアルコキシランに由来する珪素原子を含有するシリカ前駆体と、ポリエーテルブロックポリマーを含む特定の有機ポリマーと、酸触媒および溶媒とを含有することを特徴とする絶縁薄膜製造用の塗布組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有するシリカ前駆体であって、一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシランのうち1、2、3官能性のアルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子と、*



(式中、R¹、R²は同一でも異なっていてもよく、それ



(R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、mおよびnは、同一でも異なっていてもよく、0～2の数を示し、R⁷は酸素原子-または(C₂H₅)_r-で表される基を示し、rは1～6を、pは0または1を示す。)

(B) 直鎖状または分岐状の2元以上のポリエーテルブロックコポリマーを少なくとも含有する有機ポリマーと、(C) アルコール系、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の有機溶媒と、を含有することを特徴とする包含する絶縁薄膜製造用の塗布組成物。

【請求項2】 請求項1記載の有機ポリマーが、直鎖状または分岐状の2元以上のプロックコポリマーと有機ポリマー末端基の少なくとも一つの末端基がシリカ前駆体に対して化学的に不活性な基を有する有機ポリマーとを含有することを特徴とする請求項1記載の塗布組成物。

【請求項3】 請求項1記載の有機ポリマーが少なくとも1重量%以上の直鎖状または分岐状の2元以上のプロックコポリマーを包含することを特徴とする請求項1ないし2記載の塗布組成物。

【請求項4】 該塗布組成物が少なくとも一種類の酸を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の塗布組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の塗布組成物を基板上に塗布した後に、シリカ前駆体をゲル化することにより得られるシリカ/有機ポリマー複合薄膜から有機ポリマーが除去された多孔性シリカ薄膜。

【請求項6】 請求項5記載の薄膜を絶縁物として用いることを特徴とする配線構造体。

【請求項7】 請求項6記載の配線構造体を包含してなる半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、薄膜の比誘電率が十分に低く、かつ機械的強度が極めて高い絶縁性薄膜を提供することが可能な塗布組成物に関する。

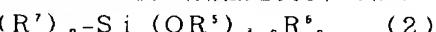
【0002】

【従来の技術】 多孔性のシリカは軽量、耐熱性などの優れた特性を有するために、構造材料、触媒担体、光学材

*一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシランのうち4、5、6官能性のアルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子との合計に対する一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシランのうち1、2、3官能性のアルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子の割合が1～50mol%であるシリカ前駆体と、

(1)

※10※それ1価の有機基を表し、nは0～3の整数である)



料などに幅広く用いられている。例えば近年、多孔性のシリカは誘電率を低くできる、という点から期待を集めている。LSIをはじめとする半導体素子の多層配線構造体用の絶縁薄膜素材としては、従来緻密なシリカ膜が一般的に用いられてきた。しかし近年、LSIの配線密度は微細化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が狭まっている。このとき、絶縁体の誘電率が高いと配線間の静電容量が増大し、その結果配線を通じて伝達される電気信号の遅延が顕著となるため、問題となっている。このような問題を解決するため、多層配線構造体用の絶縁膜の素材として、誘電率のより低い物質が強く求められている。一方、配線材料として、従来のアルミニウムに代わって、より低抵抗な銅が使われ始めていることも誘電率のより低い物質が求められる理由となっている。

【0003】特開平5-85762号公報や国際公開(WO)第99/03926号パンフレットには一般的なアルコキシランと有機ポリマーの混合系から、誘電率が極めて低く、均一細孔および細孔分布を持った多孔性のシリカを得ようとする方法が開示されている。また特開平4-285081号公報には、アルコキシランのゾル-ゲル反応を特定の有機ポリマーを共存させて行い、均一な孔径を有する多孔性のシリカを得ようとする方法が開示されている。

【0004】さらに、特開2001-49184号公報には2官能性、3官能性、4官能性のアルコキシランの仕込み量を分子内に2個の珪素原子を有する4、5、6官能性のアルコキシランの仕込み量より多くし、有機ポリマーにプロックコポリマーを用いることで、誘電率特性、吸水性に優れ、かつ空隙サイズが小さい低密度膜を形成する方法が開示されている。しかしながら、いずれの方法でも比誘電率が十分に低くかつ経時に安定であり、かつCMP工程に耐えるような、十分な機械的強度を有する多孔性シリカは得られていない状況にある。尚、本発明においてCMP工程とは、エッチング加工により形成された絶縁薄膜中の溝に配線となる銅を埋め込む場合に、絶縁薄膜上の余分の銅を表面を研磨して平坦化する工程のことである。この工程では、絶縁薄膜のみならず、該薄膜上のバリヤー薄膜（通常は絶縁薄膜

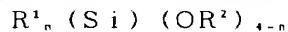
上に数百～数千Åの酸化ケイ素を堆積させる)の両方に、圧縮応力とシェア応力とがかかるため、絶縁薄膜には機械的強度が必要とされる。

【0005】さらに、一般にこれらのシリカ／有機ポリマー複合体から有機ポリマーを加熱により除去しようとする場合、450°C以上の加熱温度が必要であることが半導体素子製造プロセス上の大きな制約になっていた。例えば、半導体素子製造プロセスにおいて金属配線の酸化および結晶成長、熱ストレス等を考慮すると、加熱温度の上限は400°C付近、かつ非酸化性の雰囲気が推奨されている。しかし、この加熱条件では、上記のシリカ／有機ポリマー複合体は大部分の有機ポリマーが残存、またはチャー化してしまい、たとえば多層配線構造を作成する場合、下層中に残存した有機ポリマー由来のガスが下層から発生し上層の接着力低下や剥離を引き起こす可能性がある。

【0006】これを解決するため熱的に分解しやすい有機ポリマーを使用するという手段も検討されてはいるが、熱的に有機ポリマーが鋭敏すぎて、取り扱いが著しく危険であったり、ゾルゲル反応触媒によって分子量が低下して成膜性が劣化したり、またシリカ前駆体との相溶性が悪いために、塗布溶液中で沈殿を生じたり、成膜時に分解／揮発して膜が緻密化するなどの問題が生じ、多孔性シリカの作成は困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するものであって、多孔性の絶縁性シリカ薄膜の比誘電率が低くて安定で、かつ機械的強度が高く、半導体素子の銅配線工程におけるCMP工程に十分耐え、さらにピア工程における分解ガスの発生の少ない、多孔性の*30



(式中、R¹、R²は同一でも異なっていてもよく、それ※ R³、(R⁴O)_m、Si-(R⁷)_q、-Si(OR⁵)₂、R⁶。 (2)
(R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、mおよびqは、同一でも異なっていてもよく、0～2の数を示し、R⁷は酸素原子-または(C₂H₅)_rで表される基を示し、rは1～6を、pは0または1を示す。)

(B) 直鎖状または分岐状の2元以上のポリエーテルブロックコポリマーを少なくとも含有する有機ポリマーと、(C) アルコール系、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の有機溶媒と、を含有することを特徴とする包含する絶縁薄膜製造用の塗布組成物。

2、1記載の有機ポリマーが、直鎖状または分岐状の2元以上のブロックコポリマーと有機ポリマー末端基の少なくとも一つの末端基がシリカ前駆体に対して化学的に不活性な基を有する有機ポリマーとを含有することを特徴とする1記載の塗布組成物。

3、1記載の有機ポリマーが少なくとも1重量%以上の

* 絶縁性シリカ薄膜製造用の塗布組成物を提供するものである。

【0008】

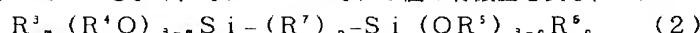
【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、1～3官能性のアルコキシランの仕込み量を4～6官能性のアルコキシランの仕込み量より少なくしたシリカ前駆体と、ブロックコポリマーを含む有機ポリマーおよび酸触媒とを含有する絶縁性薄膜製造用塗布組成物が上記課題を解決することを見出し、本発明を完成した。さらに、本発明では、吸湿性の改善も達成し、比誘電率が著しく低い効果も有する。

【0009】本発明の上記およびその他の諸目的、諸特性ならびに諸利益は、以下に述べる詳細な説明および請求範囲の記載から明らかになる。即ち本発明は、

1、(A) 下記一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有するシリカ前駆体であって、一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシランのうち1、2、3官能性のアルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子と、一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシランのうち4、5、6官能性のアルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子との合計に対する一般式(1)および/または一般式(2)で表されるアルコキシランのうち1、2、3官能性のアルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子の割合が1～50mol%であるシリカ前駆体と、

(1)

※ それ1価の有機基を表し、nは0～3の整数である)



直鎖状または分岐状の2元以上のブロックコポリマーを包含することを特徴とする1ないし2記載の塗布組成物。

4、該塗布組成物が少なくとも一種類の酸を含有することを特徴とする1～3のいずれかに記載の塗布組成物。

5、1～4のいずれかに記載の塗布組成物を基板上に塗布した後に、シリカ前駆体をゲル化することにより得られるシリカ／有機ポリマー複合薄膜から有機ポリマーが除去された多孔性シリカ薄膜。

6、5記載の薄膜を絶縁物として用いることを特徴とする配線構造体。

7、6記載の配線構造体を包含してなる半導体素子。

【0010】尚、本発明でいう多孔性のシリカとは下記の式(3)で表されたものを主成分とした多孔質のものであることを特徴としている。



(Rは炭素数1～8の直鎖状、分岐上および環状のアル

キル基、アリール基を表し、 $0 \leq x < 2$ 、 $0 \leq y < 2$ 、 $0 \leq (x+y) < 2$ 、 $1 < z \leq 2$ である)。また、本発明において先記した一般式(1)で表されるアルコキシランにおいて、 $S_i (OR^2)$ を4官能性のアルコキシランと言い、一般式(1)でnが1の場合、即ち $R^1 (S_i) (OR^2)$ を3官能性のアルコキシラン、nが2の場合、即ち $R^1, (S_i) (OR^2)$ を2官能性のアルコキシラン、nが3の場合、即ち $R^1, (S_i) (OR^2)$ を1官能性のアルコキシランとする。

【0011】さらに、一般式(2)で表されるアルコキシランにおいて、たとえば $m = q = 1$ で $R^3 (R^1 O)$ 、 $S_i - (R^7) - S_i (OR^5)$ 、 R^6 の化合物を4官能性のアルコキシラン、 $m = 0$ 、 $q = 1$ または $m = 1$ 、 $q = 0$ で、 $(R^1 O) S_i - (R^7) - S_i (OR^5) R^6$ の化合物を5官能性のアルコキシラン、 $m = q = 0$ で $(R^1 O) S_i - (R^7) - S_i (OR^5)$ の化合物を6官能性のアルコキシランとし、一般式(2)で $m = q = 2$ 、すなわち $R^3, (R^1 O) S_i - (R^7) - S_i (OR^5) R^6$ を2官能性のアルコキシラン、 $m = 2$ 、 $q = 1$ または $m = 1$ 、 $q = 2$ で、 $R^3, (R^1 O) S_i - (R^7) - S_i (OR^5) R^6$ の化合物を3官能性のアルコキシランとする。そしてアルコキシランが加水分解、重縮合してその縮合率が90%を越えるものを本発明ではシリカといいう。

【0012】以下に本発明に用いる絶縁薄膜製造用塗布組成物(以下、塗布組成物と称する)について説明する。本発明に用いる塗布組成物は、アルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物のうちいずれか1種以上を含有するシリカ前駆体と、有機ポリマーおよび溶媒とを主成分とする。

【0013】先ず本発明において用いるシリカ前駆体(A)について説明する。本発明において用いることができるシリカ前駆体に含まれる一般式(1)で表されるアルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物はその出発原料であるアルコキシランが4、3、2および1官能性のものである。アルコキシランおよびその加水分解物、重縮合物を以下、アルコキシラン等と称する。一般式(1)で表されるアルコキシランのうち4官能性のアルコキシランの具体的な例として、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトラ-(n-プロポキシ)シラン、テトラ(i-プロポキシ)シラン、テトラ(n-ブトキシ)シラン、テトラ-s e c-ブトキシラン、テトラ-t e r t-ブトキシラン、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトラ-n-ブロボキシラン、テトラ-i s o-ブロボキシラン、テトラ-n-ブトキシラン、テトラ-s e c-ブトキシラン、テトラ-t e r t-ブトキシランなどが挙げられる。

【0014】一般式(1)で表されるアルコキシランのうち3官能性のアルコキシランの具体的な例として

トリメトキシラン、トリエトキシラン、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、エチルトリメトキシラン、エチルトリエトキシラン、ブロビルトリメトキシラン、ブロビルトリエトキシラン、イソブチルトリエトキシラン、シクロヘキシルトリメトキシラン、フェニルトリメトキシラン、フェニルトリエトキシラン、ビニルトリメトキシラン、アリルトリメトキシラン、アリルトリエトキシラン、メチルトリ-n-ブロボキシラン、メチルトリ-i s o-ブロボキシラン、メチルトリ-n-ブトキシラン、メチルトリ-s e c-ブトキシラン、メチルトリ-t e r t-ブトキシラン、エチルトリ-n-ブロボキシラン、エチルトリ-i s o-ブロボキシラン、エチルトリ-n-ブトキシラン、エチルトリ-s e c-ブトキシラン、エチルトリ-t e r t-ブトキシラン、n-ブロビルトリ-n-ブロボキシラン、n-ブロビルトリ-n-ブトキシラン、n-ブロビルトリ-s e c-ブトキシラン、n-ブロビルトリ-t e r t-ブトキシラン、i-ブロビルトリメトキシラン、i-ブロビルトリエトキシラン、i-ブロビルトリ-n-ブロボキシラン、i-ブロビルトリ-i s o-ブロボキシラン、i-ブロビルトリ-n-ブトキシラン、i-ブロビルトリ-s e c-ブトキシラン、i-ブロビルトリ-t e r t-ブトキシラン、n-ブチルトリメトキシラン、n-ブチルトリ-t e r t-ブロボキシラン、n-ブチルトリ-i s o-ブロボキシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシラン、n-ブチルトリ-s e c-ブトキシラン、n-ブチルトリ-t e r t-ブトキシラン、n-ブチルトリ-fenoキシラン、s e c-ブチルトリメトキシラン、s e c-ブチル-トリ-n-ブロボキシラン、s e c-ブチル-トリ-i s o-ブロボキシラン、s e c-ブチル-トリ-n-ブトキシラン、s e c-ブチル-トリ-s e c-ブトキシラン、s e c-ブチル-トリ-t e r t-ブトキシラン、t-ブチルトリメトキシラン、t-ブチルトリエトキシラン、t-ブチルトリ-n-ブロボキシラン、t-ブチルトリ-i s o-ブロボキシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシラン、t-ブチルトリ-s e c-ブトキシラン、t-ブチルトリ-t e r t-ブトキシラン、フェニルトリ-n-ブロボキシラン、フェニルトリ-i s o-ブロボキシラン、フェニルトリ-n-ブトキシラン、フェニルトリ-s e c-ブトキシラン、フェニルトリ-t e r t-ブトキシランなどが挙げられる。

【0015】アルコキシラン類の部分加水分解物を原料としてもよい。これら4官能性および3官能性のアルコキシランの中でも特に好ましいのがテトラメトキシラン、テトラエトキシラン、トリメトキシラン、トリエトキシラン、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、ジメチルジメトキシラン、ジ

メチルジエトキシシランである。

【0016】一般式(1)で表される2官能性のアルコキシシランの具体的な例として、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ(*n*-ブロボキシ)シラン、ジメチルジ(*i*-ブロボキシ)シラン、ジメチルジ(*n*-ブトキシ)シラン、ジメチルジ(*s*ec-ブトキシ)シラン、ジメチルジ(*t*er*t*-ブトキシシラン)、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ(*n*-ブロボキシ)シラン、ジエチルジ(*i*-ブロボキシ)シラン、ジエチルジ(*n*-ブトキシ)シラン、ジエチルジ(*s*ec-ブトキシ)シラン、ジエチルジ(*t*er*t*-ブトキシシラン)、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ(*n*-ブロボキシ)シラン、ジフェニルジ(*i*-ブロボキシ)シラン、ジフェニルジ(*n*-ブトキシ)シラン、ジフェニルジ(*s*ec-ブトキシ)シラン、ジフェニルジ(*t*er*t*-ブトキシシラン)、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジ(*n*-ブロボキシ)シラン、メチルエチルジ(*i*-ブロボキシ)シラン、メチルエチルジ(*n*-ブトキシ)シラン、メチルエチルジ(*s*ec-ブトキシ)シラン、メチルエチルジ(*t*er*t*-ブトキシシラン)、メチルプロビルジメトキシシラン、メチルプロビルジエトキシシラン、メチルプロビルジ(*n*-ブロボキシ)シラン、メチルプロビルジ(*i*-ブロボキシ)シラン、メチルプロビルジ(*n*-ブトキシ)シラン、メチルプロビルジ(*s*ec-ブトキシ)シラン、メチルプロビルジ(*t*er*t*-ブトキシシラン)、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジ(*n*-ブロボキシ)シラン、メチルフェニルジ(*i*-ブロボキシ)シラン、メチルフェニルジ(*n*-ブトキシ)シラン、メチルフェニルジ(*s*ec-ブトキシ)シラン、メチルフェニルジ(*t*er*t*-ブトキシシラン)、エチルフェニルジメトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジ(*n*-ブロボキシ)シラン、エチルフェニルジ(*i*-ブロボキシ)シラン、エチルフェニルジ(*n*-ブトキシ)シラン、エチルフェニルジ(*s*ec-ブトキシ)シラン、エチルフェニルジ(*t*er*t*-ブトキシシラン)、などのケイ素原子上に2個のアルキル基またはアリール基が結合したアルキルシランなどがあげられる。

【0017】また、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、メチルビニルジ（n-ブロボキシ）シラン、メチルビニルジ（i-ブロボキシ）シラン、メチルビニルジ（n-ブトキシ）シラン、メチルビニルジ（s e c-ブトキシ）シラン、メチルビニルジ（t e r t-ブトキシシラン）、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ（n-ブロボキシ）シラン、ジビニルジ（i-ブロボキシ）シ

10

20

30

40

50

ラン、ジビニルジ（n-ブトキシ）シラン、ジビニルジ（sec-ブトキシ）シラン、ジビニルジ（tert-ブトキシシラン）、などケイ素原子上に1ないし2個のビニル基が結合したアルキルシランなども好適である。

チルジプロビル (n-ブトキシ) シラン、エチルジプロビル (sec-ブトキシ) シラン、エチルジプロビル (tert-ブトキシシラン)、エチルジフェニルメトキシシラン、エチルジフェニルエトキシシラン、エチルジフェニル (n-ブロボキシ) シラン、エチルジフェニル (i-ブロボキシ) シラン、エチルジフェニル (n-ブトキシ) シラン、エチルジフェニル (sec-ブトキシ) シラン、エチルジフェニル (tert-ブトキシシラン)、プロビルジメチルメトキシシラン、プロビルジメチルエトキシシラン、プロビルジメチル (n-ブロボキシ) シラン、プロビルジメチル (i-ブロボキシ) シラン、プロビルジメチル (n-ブトキシ) シラン、プロビルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、プロビルジメチル (tert-ブトキシシラン)、プロビルジエチルメトキシシラン、プロビルジエチルエトキシシラン、プロビルジエチル (n-ブロボキシ) シラン、プロビルジエチル (i-ブロボキシ) シラン、プロビルジエチル (n-ブトキシ) シラン、プロビルジエチル (sec-ブトキシ) シラン、プロビルジエチル (tert-ブトキシシラン)、プロビルジフェニルメトキシシラン、プロビルジフェニル (n-ブロボキシ) シラン、プロビルジフェニル (i-ブロボキシ) シラン、プロビルジフェニル (n-ブトキシ) シラン、プロビルジフェニル (sec-ブトキシ) シラン、プロビルジフェニル (tert-ブトキシシラン) フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、フェニルジメチル (n-ブロボキシ) シラン、フェニルジメチル (i-ブロボキシ) シラン、フェニルジメチル (n-ブトキシ) シラン、フェニルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、フェニルジメチル (tert-ブトキシシラン)、フェニルジプロビルメトキシシラン、フェニルジプロビルエトキシシラン、フェニルジプロビル (n-ブロボキシ) シラン、フェニルジプロビル (i-ブロボキシ) シラン、フェニルジプロビル (n-ブトキシ) シラン、フェニルジプロビル (sec-ブトキシ) シラン、フェニルジプロビル (tert-ブトキシシラン) などが挙げられる。

【0019】また、ケイ素原子上に1~3個のビニル基が結合したアルキルシランなども好適である。具体的には、トリビニルメトキシシラン、トリビニルエトキシシラン、トリビニル (n-ブロボキシ) シラン、トリビニル (i-ブロボキシ) シラン、トリビニル (n-ブトキシ) シラン、トリビニル (sec-ブトキシ) シラン、トリビニル (tert-ブトキシシラン)、ビニルジメ

チルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチル (n-ブロボキシ) シラン、ビニルジメチル (i-ブロボキシ) シラン、ビニルジメチル (n-ブトキシ) シラン、ビニルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジメチル (tert-ブトキシシラン)、ビニルジエチルメトキシシラン、ビニルジエチルエトキシシラン、ビニルジエチル (n-ブロボキシ) シラン、ビニルジエチル (i-ブロボキシ) シラン、ビニルジエチル (n-ブトキシ) シラン、ビニルジエチル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジエチル (tert-ブトキシシラン)、ビニルジプロビルメトキシシラン、ビニルジプロビルエトキシシラン、ビニルジプロビル (n-ブロボキシ) シラン、ビニルジプロビル (i-ブロボキシ) シラン、ビニルジプロビル (n-ブトキシ) シラン、ビニルジプロビル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジプロビル (tert-ブトキシシラン) などが挙げられる。

【0020】本発明の1官能性および2官能性のアルコキシシランとして、先述したようなアルコキシシランが用いられるが、その中でより好ましいのが、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリプロビルメトキシシラン、トリプロビルメトキシシラン、トリプロビルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシランなどのが挙げられる。

【0021】また、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、プロビルジメトキシシラン、プロビルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、フェニルジエトキシシランなどのケイ素原子に直接水素原子が結合したものも用いることができる。次に本発明において用いることができる一般式(2)で表されるアルコキシシラン等は、その出発原料であるアルコキシシランが6、5、4、3および2官能性のものである。

【0022】一般式(2)で表されるアルコキシシランのうち、R'が-(CH₂)_nの化合物で6、4および2官能性のアルコキシシランの具体例として、6官能性のアルコキシシランの例としてビス(トリメトキシシリル)

メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリフェノキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリフェノキシシリル)エタン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(トリフェノキシシリル)プロパン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン。

【0023】4官能性のアルコキシランの例としてビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)エタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)エタン、1, 3-ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシフェニルシリル)プロパンなどが挙げられる。

【0024】2官能性のアルコキシランの具体例として、ビス（メトキシジメチルシリル）メタン、ビス（エトキシジメチルシリル）メタン、ビス（メトキシジフェニルシリル）メタン、ビス（エトキシジフェニルシリル）メタン、ビス（メトキシジメチルシリル）エタン、ビス（エトキシジメチルシリル）エタン、ビス（メトキシジフェニルシリル）エタン、ビス（エトキシジフェニルシリル）エタン、1, 3-ビス（メトキシジメチルシリル）プロパン、1, 3-ビス（エトキシジメチルシリル）プロパン、1, 3-ビス（メトキシジフェニルシリル）プロパン、1, 3-ビス（エトキシジフェニルシリル）プロパンなどが挙げられる。

【0025】一般式(2)でR'が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメトキシ-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラエトキシ-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメトキシ-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,1,3,3-テトラエトキシ-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,1,3-トリメトキシ-1,3,3-トリメチルジシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3,3-トリメチルジシロキサン、1,1,3-トリメトキシ-1,3,3-トリフェニルジシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,

3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどと挙げることができる。2官能性の化合物としては、3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

〔0026〕一般式(2)で、pが0の化合物で6, 5, 4, 3および2官能性のアルコキシシランの具体例として、6官能性のアルコキシシランの具体例としてヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェニキシジシラン、5官能性のアルコキシシランの具体例として1, 1, 1, 2, 2-ペントメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペントエトキシ-2-フェニルジシラン、4官能性のアルコキシシランの具体例として1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、3官能性のアルコキシシランの具体例として1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、2官能性のアルコキシシランの具体例として1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0027】以上的一般式(2)で表されるアルコキシランのうち5官能性および3官能性のアルコキシランを用いることは好適である。本発明のシリカ前駆体には上記のアルコキシランおよびその加水分解、重縮合したものうち少なくともいずれか1種以上含んでいる。加水分解物には部分加水分解物も含まれる。例えば、シリカ前駆体(A)に用いられる4官能性のアルコキシランの場合、4つのアルコキシのすべてが加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物が存在していてもかまわない。

【0028】また、本発明におけるシリカ前駆体(A)に含有される重縮合物とは、シリカ前駆体(A)の加水分解物のシラノール基が縮合してS i-O-S i結合を形成したものであるが、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などを表す。

【0029】本発明の塗布組成物に含まれるシリカ前駆体は上記一般式(1)、一般式(2)で表されるアルコキシラン等のうち、4、5、6官能性のアルコキシラン等に由来する珪素原子と1、2、3官能性アルコキシラン等に由来する珪素原子との合計に対して、1、2、3官能性アルコキシラン等に由来する珪素原子が1～50モル%含まれることが特徴である。好ましくは5～30モル%、より好ましくは10～30モル%である。1、2、3官能性アルコキシランに由来する珪素原子が1モル%未満では薄膜の比誘電率が下がらないし、一方50モル%を超えると薄膜の機械強度が低下してしまうので好ましくない。

【0030】尚、本発明の1、2、3官能性のアルコキシランとして、先述したようなアルコキシランが用いられるが、その中でより好ましいのが、トリメチルエトキシラン、トリエチルエトキシラン、トリプロピルエトキシラン、トリフェニルエトキシラン、フェニルジメチルエトキシラン、ジフェニルメチルエトキシランなどのケイ素原子に直接3個のアルキル基またはアリール基が結合したアルキルシラン、ジメチルジエトキシラン、ジメチルジエトキシラン、ジエチルジエトキシラン、ジフェニルジエトキシラン、メチルエチルジエトキシラン、メチルフェニルジエトキシラン、エチルフェニルジエトキシランなどのケイ素原子に直接2個のアルキル基またはアリール基が結合したアルキルシラン、さらに、前述したケイ素原子に直接1個のアルキル基またはアリール基が結合したアルコキシランが挙げられる。

【0031】また、メチルジエトキシラン、ジメチルビニルメトキシラン、ジメチルビニルエトキシランなどのケイ素原子に直接水素原子が結合したものも用いえることもできる。さらに、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1,3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパン、3-ジエトキシ-1,1,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジエトキシ-1,1,3-テトラフェニルジシロキサン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-テトラメチルジシラン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-テトラフェニルジシランなどを好適に用いることができる。

【0032】これらの中で特に好ましいアルコキシランとして、トリメチルエトキシラン、トリエチルエト

キシラン、トリプロピルエトキシラン、トリフェニルエトキシラン、フェニルジメチルエトキシラン、ジフェニルメチルエトキシラン、ジメチルジエトキシラン、ジエチルジエトキシラン、ジフェニルジエトキシラン、メチルエチルジエトキシラン、メチルフェニルジエトキシラン、エチルフェニルジエトキシランが挙げられる。

【0033】本発明では上記のようにシリカ前駆体を制御することと、後述する特定の有機ポリマー、さらには酸との組み合わせによって、比誘電率が著しく低く、モジュラスが高く、かつ、分解ガス発生のすくない多孔性シリカ薄膜が得られる。このようなシリカ前駆体を特定範囲に制御することと本発明のポリエーテルブロックコポリマー(後述する)および酸との組み合わせによって、比誘電率が著しく低く、かつモジュラスの高い多孔性シリカ薄膜が得られる。本発明の塗布組成物中のシリカ前駆体の含有量は全固形分濃度として表すことができる。後述するように目的とする絶縁性薄膜の膜厚にもよるが全固形分濃度は2～30重量%が好ましく、保存安定性にも優れる。

【0034】次に本発明における有機ポリマー(B)について説明する。まず本発明で用いることができる有機ポリマーのうち、ブロックコポリマーについて説明するが、この有機ポリマーは後述するような加熱焼成によって塗膜が多孔性のシリカ薄膜に変換する場合に、熱分解温度が低く、かつシリカ前駆体およびシリカとの相溶性が適度に良好な、直鎖状または分岐状の2元以上のブロックコポリマーで、ブロック部が炭素数1～8の直鎖状および環状のオキシアルキレン基を繰り返し単位とする有機ポリマーであり、該ブロックコポリマー単位を1本のポリマー鎖中に60重量%以上含むものである。

【0035】ここで、相溶性が適度に良好であるとは、本発明で使用するブロックコポリマーが、シリカ前駆体およびシリカとの親和性が良好なものを言う。両者の親和性が適度に良好であると、シリカ前駆体とポリマー間での相分離状態が制御され、その後の工程でブロックコポリマーがシリカから抜き去られて多孔体が形成される場合に極端に大きなまたは小さな孔径を持つ孔がなく、孔径が均一になるので、得られた薄膜の表面平滑性がさらに向上するし、また機械強度も高くなる。

【0036】具体的なブロックコポリマーとしては、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールのような2元ブロックコポリマー、さらにポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリエチレングリコール、ポリブチレングリコールポリエチレングリコールポリブチレングリコール、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールなどの直鎖状の3元ブロックコポリマーのようなポリエーテルブロックコポリマーが挙げられる。さらに、グリセロール、エリ

スリトール、ベンタエリスリトール、ベンチトール、ベントース、ヘキシトール、ヘキソース、ヘプトースなどに代表される糖鎖に含まれるヒドロキシル基のうちの少なくとも3つとポリマー鎖が結合した構造、及び／又はヒドロキシル酸に含まれるヒドロキシル基とカルボキシル基のうち少なくとも3つがブロックコポリマー鎖が結合した構造であることが好ましい。具体的には分岐状のグリセロールポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、エリスリトールポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリエチレングリコールなどが含まれる。

【0037】上記の糖鎖以外でも用いることのできる糖鎖の具体的な例としては、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、スレイトール、マルチトール、アラビトール、ラクチトール、アドニトール、セロビトール、グルコース、フルクトース、スクロース、ラクトース、マンノース、ガラクトース、エリスロース、キシロース、アルロース、リボース、ソルボース、キシロース、アラビノース、イソマルトース、デキストロース、グルコヘプトースなどが挙げられる。また、ヒドロキシル酸の具体的な例としてはクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、グルクロン酸、グルコヘプトン酸、グルコオクタン酸、スレオニン酸、サッカリン酸、ガラクトン酸、ガラクタル酸、ガラクツロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシコハク酸などが挙げられる。

【0038】さらに、本発明では、脂肪族高級アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させた直鎖状の高級脂肪族／アルキレンオキサイドブロックコポリマーも使用することが可能である。具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテルなどが挙がられる。

【0039】上記のブロックコポリマー末端基は特に限定されないが水酸基はじめ、直鎖状および環状のアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基およびトリアルキルシリル基変性された基であることが好ましい。本発明の塗布組成物中のブロックコポリマーの量は、以下に述べるブロックコポリマー以外の有機ポリマーを含むポリマー全量に対して1重量%以上含まれると、本発明の効果の一つである多孔性シリカ薄膜の吸湿性が著しく抑制され、きわめて低い比誘電率が達成される。1重量%未満であると、本発明の効果が発現されない。より好ましい含有量は5重量%以上である。さらに好ましくは10重量%以上である。

【0040】本発明において用いられる有機ポリマーは上記ブロックコポリマー以外に、含有されるポリマーが

ポリマー末端基の少なくとも一つの末端基がシリカ前駆体に対して化学的に不活性な基を有するポリマーであるとより効果を奏する。即ちこのポリマーをブロックコポリマーと併用することにより、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーがより容易に除去される。以下に本発明に用いることができるポリマー末端基の少なくとも一つの末端基がシリカ前駆体に対して化学的に不活性な基を有するポリマーについて説明する。

【0041】好適なポリマー末端基としては、炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状のアルキルエーテル基、アルキルエステル基およびアルキルアミド基、アルキルカーボネート基があげられる。そして、ポリマーの主鎖骨格構造は特別限定されることはないが、具体例としてポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリハロゲン化ビニル、ポリハロゲン化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリイミン、ポリイミド、セルロース、およびこれらの誘導体を主なる構成成分とするポリマーが挙げられる。

【0042】これらのポリマーの構成単位であるモノマーどうしの共重合体や、その他の任意のモノマーとの共重合体を用いてもよい。また有機ポリマーは1種類でも2種類以上を併用してもよい。上記のポリマーの中でも好適に用いられるものは加熱焼成によって消失し多孔質のケイ素酸化物に容易に変換する、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンハイドライドを主なる構成成分とするもポリマーである。

【0043】上記ポリマーは単独であっても、複数のポリマーの混合であってもよい。またポリマーの主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の繰り返し単位を有するポリマー鎖を含んでいてもよい。本発明の脂肪族ポリエーテルの例として、主鎖がポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソブレンジングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリベンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリジオキサン、ポリジオキセバンなどのアルキレングリコール類で、そのすくなくとも一つの末端がアルキルエーテル、アルキルエステル、アルキルアミド、アルキルカーボネート化されたものをあげることができる。エーテル、エステル、アミド、カーボネートのグループはポリマー末端の繰り返し単位と直接化学結合していてもいいし、有

機基を介して結合していても構わない。

【0044】脂肪族ポリエーテルの末端基をエーテル化した例としては、上記アルキレングリコール類の少なくとも一つの末端を例えばメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、グリシジルエーテルなどでエーテルとしたものが挙げられ、具体的には例えば、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリプロビレングリコールジメチルエーテル、ポリソブチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンポリプロビレングリコールジメチルエーテル、グリセリンポリエチレングリコールトリメチルエーテル、ペンタエリスリトールポリエチレングリールテトラメチルエーテル、ペンチトールポリエチレングリコールベンタメチルエーテル、ソルビトールポリエチレングリコールヘキサメチルエーテルなどが特に好ましく用いられる。

【0045】末端にエステル基を持つ脂肪族ポリエーテル類としては、上記アルキレングリコール類の少なくとも一つの末端を例えば、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、安息香酸エステルとしたものなどが挙げられる。また、アルキレングリコール類の末端をカルボキシメチルエーテル化し、この末端のカルボキシル基をアルキルエステル化したものも好適に用いられる。

【0046】具体的には例えば、ポリエチレングリコールモノ酢酸エステル、ポリエチレングリコールジ酢酸エステル、ポリプロビレングリコールモノ酢酸エステル、ポリプロビレングリコールジ酢酸エステル、ポリエチレングリコールジ安息香酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールビスカルボキシメチルエーテルジメチルエステル、ポリプロビレングリコールビスカルボキシメチルエーテルジメチルエステル、グリセリンポリエチレングリコールトリ酢酸エステル、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラ酢酸エステル、ペンチトールポリエチレングリコールベンタ酢酸エステル、ソルビトールポリエチレングリコールヘキサ酢酸エステルなどが好ましい例として挙げられる。

【0047】末端にアミド基を持つ脂肪族ポリエーテル類としては、上記のアルキレングリコール類の少なくとも一つの末端をカルボキシメチルエーテル化し、そのあとでアミド化する方法、ヒドロキシ末端をアミノ基変性したあとにアミド化する方法、などが挙げられ、具体的には、ポリエチレングリコールビス(カルボキシメチル

エーテルジメチルアミド)、ポリプロビレングリコールビス(カルボキシメチルエーテルジメチルアミド)、ポリエチレングリコールビス(カルボキシメチルエーテルジエチルアミド)、グリセリンポリエチレングリコールトリカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ペニチトールポリエチレングリコールベンタカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ソルビトールポリエチレングリコールヘキサカルボキシメチルエーテルジメチルアミドなどが好適に用いられる。

【0048】末端にアルキルカーボネート基を持つ脂肪族ポリエーテル類としては、例えば上記アルキレングリコール類の少なくとも一つの末端に、ホルミルエステル基をつける方法が挙げられ、具体的には、ビスマトキシカルボニルオキシポリエチレングリコール、ビスマトキシカルボニルオキシポリエチレングリコール、ビスマトキシカルボニルオキシポリプロビレングリコール、ビスマトキシカルボニルオキシポリエチレングリコールなどが挙げられる。さらに末端にウレタン基やトリアルキルシリル基で変性した脂肪族ポリエーテル類も使用することができる。トリアルキルシリル変性ではトリメチルシリル変性が特に好ましく、これはトリメチルクロロシランやトリメチルクロロシリルアセトアミドまたはヘキサメチルジシラザンなどによって変性できる。

【0049】脂肪族ポリエステルの例としては、ポリグリコリド、ポリカブロラクトン、ポリビバロラクトン等のヒドロキシカルボン酸の重締合物やラクトンの開環重合物、およびポリエチレンオキサレート、ポリエチレンスケネート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリプロビレンアジペート、ポリオキシジエチレンアジペート等のジカルボン酸とアルキレングリコールとの重締合物、ならびにエボキシドと酸無水物との開環共重合物であって、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げることができる。

【0050】脂肪族ポリカーボネートの例としては、主鎖部分としてポリエチレンカーボネート、ポリプロビレンカーボネート、ポリベンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等のポリカーボネートを挙げることができ、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げることができる。

【0051】脂肪族ポリアンハイドライドの例としては、主鎖部分としてポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリビメロイルオキシド、ポリスベロイ

ルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシド等のジカルボン酸の重縮合物をあげることができ、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げができる。尚、アルキレングリコールとは炭素数2以上のアルカンの同一炭素原子上に結合していない2個の水素原子を、それぞれ水酸基に置換して得られる2価アルコールを指す。またジカルボン酸とは蔥酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのカルボキシル基を2個有する有機酸を指す。

【0052】また、本発明の末端基はシリカ前駆体との相溶性が特に良好なので、ポリマー形態として分岐ポリマーほうが分子内により多くの末端基を有することが可能になり好ましい。分岐ポリマーを使うと、相溶性が向上することにより、シリカ／有機ポリマー複合体の均一性がさらに良好になり、その結果、薄膜の表面がさらに向上するのでより好ましい。上記のような末端基をもつポリマーはブロックコポリマーのように糖鎖に含まれるヒドロキシル基のうちの少なくとも3つと結合した構造をとってもかまわない。

【0053】また、本発明では、分子内に少なくとも一つの重合可能な官能基を有する有機ポリマーも用いることができる。このようなポリマーを用いると、理由は定かではないが、多孔性薄膜の強度が向上する。重合可能な官能基としてはビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、アミノ基、イミノ基、ハロゲン基などが挙げられる。これらの官能基はポリマーの主鎖中にあっても末端にあっても側鎖にあってもよい。また、ポリマー鎖に直接結合していてもよいし、アルキレン基やエーテル基などのスペーサーを介して結合していてもよい。同一のポリマー分子が1種類の能基を有していても、2種類以上の官能基を有していてもよい。上に挙げた官能基の中でも、ビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基が好適に用いられる。

【0054】有機ポリマーとしては、分子鎖中に少なくとも1つの重合性官能基を有するものであれば、特別限定されることなく、具体例としてポリエーテル、ポリエスチル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリビニルエ

ーテル、ポリビニルケトン、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリハロゲン化ビニル、ポリハロゲン化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリイミン、ポリイミド、セルロース、およびこれらの誘導体を主なる構成成分とするポリマーが挙げられる。これらのポリマーの構成単位であるモノマーどうしの共重合体や、その他の任意のモノマーとの共重合体を用いてもよい。また有機ポリマーは1種類でも2種類以上を併用してもよい。

【0055】上記のポリマーの中でも好適に用いられるものはポリエーテル、ポリエスチル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリイミン、ポリイミドを主なる構成成分とするものである。さらに、後述するように加熱焼成によって多孔質ケイ素酸化物に変換する場合には、熱分解温度の低い脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエスチル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンハイドライドを主なる構成成分とするものを用いるのが特に好ましい。

【0056】本発明で用いることができる重合性官能基を有する有機ポリマーの基本骨格を更に具体的に示す。なお、以下アルキレンとはメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、イソプロピリデン、1, 2-ジメチルエチレン、2, 2-ジメチルトリメチレンを指し、アルキルとはC1～C8のアルキル基およびフェニル基、トリル基、アニル基などのアリール基を指し、

(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタクリレートの両方を指し、ジカルボン酸とは蔥酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの有機酸を指す。

【0057】(a) ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールビニルエーテル、ポリアルキレングリコールジビニルエーテル、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルビニルエーテル、ポリアルキレングリコールグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルグリシジルエーテルなどに代表される、末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基などの重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリエーテル。

【0058】(b) ポリカプロラクトン(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンビニルエーテル、ポリカブ

ロラクトングリシンルエーテル、ポリカプロラクトンビニルエステル、ポリカプロラクトングリシンルエステル、ポリカプロラクトンビニルエステル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトングリシンルエステル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンビニルエステルビニルエーテル、ポリカプロラクトングリシンルエステルビニルエーテル、ポリカプロラクトンビニルエステルグリシンルエーテル、ポリカプロラクトングリシンルエステルグリシンルエーテル、などに代表される、片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシンル基等の重合可能な官能基をもつポリカプロラクトン。

【0059】(c) ポリカプロラクトントリオールの(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、ビニルエーテル、ジビニルエーテル、トリビニルエーテル、グリシンルエーテル、ジグリシンルエーテル、トリグリシンルエーテル。

(d) ジカルボン酸とアルキレンジリコールとの重合体であり、片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシンル基などの重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリエステル。

【0060】(e) 片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシンル基等の重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリアルキレンカーボネート。

(f) ジカルボン酸無水物の重合体であり、末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシンル基等の重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリアンハイドライド。

【0061】(g) ポリグリシンル(メタ)アクリレート、ポリアリル(メタ)アクリレート、ポリビニル(メタ)アクリレート等、側鎖にビニル基、グリシンル基、アリル基等の官能基を有するポリアクリル酸エステルやポリメタクリル酸エステル。

(h) ポリケイ皮酸ビニル、ポリビニルアジドベンザル、エボキシ樹脂等。これらの中でも、後述するような加熱焼成による多孔質ケイ素酸化物への変換が容易である脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンハイドライドなどが特に好適に用いられる。

【0062】以上本発明に用いることのできる有機ポリマーについて説明したが、有機ポリマーの分子量は数平均で100～100万、好ましくは100～30万、より好ましくは200～5万である。分子量が100以下であると、有機ポリマーがシリカ／有機ポリマー複合体から除去されるのが速すぎて、所望するような空孔率を持った多孔性シリカ薄膜が得られないし、ポリマー分子量が100万を越えると、今度はポリマーが除去される速度が遅すぎて、ポリマーが残存するので好ましくない。特に、より好ましいポリマーの分子量は200～5

万であり、この場合には、低温でかつ短時間に所望するような高い空孔率を持った多孔性シリカ薄膜がきわめて容易に得られる。ここで注目すべきことは、多孔性シリカの空孔の大きさは、ポリマーの分子量にあまり依存せずに、きわめて小さくかつ均一なことである。

【0063】本発明で用いるブロックコポリマーの各ブロックの分子量は100～10万、好ましくは100～5万、より好ましくは200～2万である。分子量が100以下でも10万以上でも、シリカ前駆体とポリマー間で適度な相溶性が得ないので、多孔性シリカ薄膜の機械強度が発現されない。本発明における有機ポリマーの添加量は、出発原料であるアルコキシランの仕込み全量が加水分解および縮合反応したと仮定して得られるシロキサン1重量部に対し0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部、さらに好ましくは0.5～3重量部である。有機ポリマーの添加量が0.01重量部より少ないと多孔体が得られず、また10重量部よりも多くても、十分な機械強度を有する多孔性シリカが得られず、実用性に乏しい。尚、アルコキシランの仕込み全量が加水分解および縮合反応したと仮定して得られるシロキサンとは一般式(1)、(2)のS_iOR^j基、S_iOR^j基S_iOR^j基が100%加水分解されてS_iOHになり、さらに100%縮合してシロキサン構造になったものを言う。

【0064】次に本発明に用いることのできる溶媒(C)について説明する。本発明に用いることのできる溶媒(C)は、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒に溶解または分散してなる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブロバノール、i-ブロバノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘブタノール、ヘブタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘブタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒、およびエチレンジリコール、1,2-ブロビレンジリコール、1,3-ブチレンジリコール、ペンタジオール-2,4,2-メチルペンタジオール-2,4、ヘキサンジオール-2,5、ヘブタンジオール-2,4,2-エチルヘキサンジオール-1,3、ジエチレ

ングリコール、ジブロビレングリコール、トリエチレングリコール、トリブロビレングリコールなどの多価アルコール系溶媒、およびエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ブロビレングリコールモノメチルエーテル、ブロビレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ブロビレングリコールモノエチルエーテル、ブロビレングリコールモノブチルエーテル、ブロビレングリコールモノヘキシルエーテル、ジブロビレングリコールモノメチルエーテル、ジブロビレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0065】これらアルコールのうち、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、ブロビレングリコールモノメチルエーテル、ブロビレングリコールモノエチルエーテル、ブロビレングリコールモノブチルエーテル、ブロビレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-ブロビレンケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2、4-ペンタジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチョンなどのほか、アセチルアセトン、2、4-ヘキサンジオン、2、4-ヘブタンジオン、3、5-ヘブタンジオン、2、4-オクタンジオン、3、5-オクタンジオン、2、4-ノナンジオン、3、5-ノナンジオン、5-メチル-2、4-ヘキサンジオン、2、2、6、6-テトラメチル-3、5-ヘブタンジオン、1、1、1、5、5、5-ヘキサフルオロ-2、4-ヘブタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0066】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N

-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N-メチルブロビオンアミド、N-メチルビロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルビペリジン、N-ホルミルビロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルビペリジン、N-アセチルビロリジンなどが挙げられる。これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0067】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n-ブロビル、酢酸i-ブロビル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ベンチル、酢酸sec-ベンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルベンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロビレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロビレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロビレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、ブロビオン酸エチル、ブロビオン酸n-ブチル、ブロビオン酸i-アミル、シウ酸ジエチル、シウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0068】なお、溶媒(C)として、アルコール系溶媒および/またはエステル系溶媒を用いると、塗布性が良好で、かつ貯蔵安定性に優れた組成物が得られる点で好ましい。本発明の塗布組成物は、上記の溶媒(C)を含有するが、シリカ前駆体(A)を加水分解および/または縮合する際に、同様の溶媒を追加添加することができる。

【0069】本発明では塗布組成物に酸を添加してもよい。本発明で用いることができる酸の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、トリポリリン酸、ホスフィン酸、ホスフォン酸などの無機酸を挙げることができる。有機酸としては、例えば、酢酸、ブロビオン酸、ブタン酸、ベンタン酸、ヘキサン酸、ヘブタン

酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酢酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、キ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、イソニコチン酸などを挙げることができる。

【0070】また、本発明の塗布溶液を基板上に塗布した後で酸として機能するような化合物も含まれる。具体的には芳香族スルホン酸エステルやカルボン酸エステルのような、加熱または光により分解して酸を発生する化合物が挙げられる。酸は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの酸成分の添加量は出発原料として仕込まれる一般式(1)および/または(2)のアルコキシランのSiOR²基SiOR¹基SiOR¹基の全モル数を1モルとして1モル以下、好ましくは0.1モル以下が適当である。1モルより多いと沈殿物が生成し、均質な多孔質のケイ素酸化物からなる塗膜が得られ難くなる場合がある。

【0071】以上、本発明の酸はじめ前述したような特定割合のアルコキシランおよびポリエーテルブロックコポリマーとを組み合わせることによってそれから製造される多孔性シリカ薄膜の比誘電率を著しく低くすることができます。その理由については明らかではないが、複合体もしくは多孔体中に存在するシリカ末端基であるシラノール基(シラノール基は吸水性で、薄膜の誘電率を著しく上昇させる原因となる)と該1、2官能性のアルコキシラン等との反応を、ポリエーテルブロックコポリマーと酸の作用により促進することにより、シラノール基が失活されるためと推定している。

【0072】その他、所望であれば、たとえばコロイド状シリカや界面活性剤などの成分を添加してもよいし、感光性付与のための光触媒発生剤、基板との密着性を高めるための密着性向上剤、長期保存のための安定剤など任意の添加物を、本発明の趣旨を損なわない範囲で本発明の塗布組成物に添加することも可能である。次に本発明の塗布組成物の製造方法について説明する。本発明の塗布組成物の製造方法としては、アルコキシランを出発原料として仕込んだ後、水を添加して加水分解、縮合反応を行った後で、有機ポリマーまたは溶媒を加えても良いし、アルコキシランにあらかじめ、有機ポリマーまたは溶媒を添加しておいてから、加水分解、重縮合反応を行ってもよい。

【0073】本発明において、アルコキシランの加水分解には水が必要である。アルコキシランに対する水の添加は液体のまま、あるいはアルコールや水溶液として加えるのが一般的であるが、水蒸気の形で加えてもか

まわない。水の添加を急激に行なうと、アルコキシランの種類によっては加水分解と縮合が速すぎて沈殿を生じる場合があるため、水の添加に充分な時間をかける、均一化させるためにアルコールなどの溶媒を共存させる、低温で添加するなどの手法が単独または組み合わせて用いられる。

【0074】水は加水分解、重縮合反応中に全量または断続的に加えてもよい。アルコキシランは水の存在下、加水分解してシラノールになり、次にシラノール基間の縮合反応によりシロキサン結合を有するオリゴマー状のシリカ前駆体へと生長する。本発明の塗布組成物では予めアルコキシランをオリゴマー状にしておくほうが、(1)塗布液粘度が適度に上がるの、塗膜の保形性が確保でき膜厚を均一にできる、(2)さらにシリカ前駆体がゲル化する場合に、シリカ骨格の形成がマイルドに起こるので、膜収縮が起こり難く、より好ましい。

【0075】本発明において、アルコキシランを加水分解するときの温度は通常0~150°C、好ましくは0~100°C、より好ましくは0°C~50°Cである。0°Cよりも低いと加水分解の進行が十分でないし、逆に150°Cを超えると反応が急激に進行しすぎて、溶液のゲル化が起こる場合があり好ましくない。本発明の塗布組成物に含有されるシリカ前駆体の縮合率は10~90%、好ましくは20~85%、より好ましくは30~85%である。縮合率が10%よりも低いと、上記の(1)および(2)が達成されないので、好ましくない。縮合率が90%を超えると塗布組成物全体がゲル化してしまう。尚、シリカ前駆体の縮合率は後述するシリカ組成比を求める場合と同様の測定法により算出される。

【0076】また、塗布組成物中のナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属および鉄の含量が、15ppb以下、特に10ppb以下であることが塗膜の低リーク電流の観点から好ましい。アルカリ金属および鉄は、使用する原料から混入する場合があり、シリカ前駆体

(A)、有機ポリマー(B)および溶媒(C)などを蒸留などにより精製することが好ましい。本発明では、以上のようにして得られる塗布組成物を塗布液として用い、得られた塗膜中のシリカ前駆体をゲル化することによって、シリカ/有機ポリマー複合体薄膜を得ることができる。

【0077】以下、本発明の塗布組成物を塗膜して薄膜を得る方法、および薄膜をゲル化して複合体薄膜とする方法、さらに複合体薄膜から有機ポリマーを除去させる方法について詳細に説明する。本発明における塗布組成物の全固形分濃度は、先記のことく2~30重量%が好ましいが、使用目的に応じて適宜調整される。塗布組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれ

ば、濃縮または上記溶媒(C)による希釈によって行われる。

【0078】全固形分濃度は既知量の塗布組成物に対するアルコキシシランの全量が加水分解および縮合反応して得られるシロキサン化合物の重量%として求められる。本発明において、薄膜の形成は基板上に本発明の塗布組成物を塗布することによって行う。塗布方法としては流延、浸漬、スピンドルコートなどの周知の方法で行うことができるが、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層の製造に用いるにはスピンドルコートが好適である。薄膜の厚さは塗布組成物の粘度や回転速度を変えることによって0.1μm～100μmの範囲で制御できる。100μmより厚いとクラックが発生する場合がある。半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層としては、通常0.1μm～5μmの範囲で用いられる。

【0079】基板としてはシリコン、ゲルマニウム等の半導体基板、ガリウム-ヒ素、インジウム-アンチモン等の化合物半導体基板等を用いこともできるし、これらの表面に他の物質の薄膜を形成したうえで用いることも可能である。この場合、薄膜としてはアルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、銀、タンタル、タンゲステン、オスミウム、白金、金などの金属の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素-リンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シリセスキオキサン等の無機化合物、メチルシリセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド、その他任意のブロックコポリマーからなる薄膜を用いることができる。

【0080】薄膜の形成に先立ち、上記基板の表面を、あらかじめ密着向上剤で処理してもよい。この場合の密着向上剤としてはいわゆるシランカップリング剤として用いられるものやアルミニウムキレート化合物などを使用することができる。特に好適に用いられるものとして、3-アミノプロビルトリメトキシシラン、3-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-クロロプロビルトリメトキシシラン、3-クロロプロビルメチルジクロロシラン、3-クロロプロビルメチルジメトキシシラン、3-メルカブトプロビルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロビルメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、エチルアセトアセートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムト

リス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムビス(エチルアセトアセテート)モノアセチルアセトネート、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)などが挙げられる。これらの密着向上剤を塗布するにあたっては必要に応じて他の添加物を加えたり、溶媒で希釈して用いてもよい。密着向上剤による処理は公知の方法で行う。

【0081】塗布組成物を塗膜にした後、引き続き行うゲル化温度は特に限定されないが、通常は100～300℃、好ましくは150～300℃、ゲル化反応に要する時間は熱処理温度、触媒添加量や溶媒種および量によっても異なるが、通常数秒間から10時間の範囲である。好ましくは30秒～5時間、よりこの好ましくは1分～2時間である。この操作により、塗布組成物中のシリカ前駆体のゲル化反応が十分に進行しシリカとなる。シリカの縮合率として100%近くまで達する場合がある。通常は90%を越える程度である。この場合の縮合率は、固体NMRやIR分析などで求めることができる。温度が100℃よりも低いと、後工程であるポリマー除去工程において、ゲル化が十分に進行する前にポリマーが除去され始めるので、その結果、塗膜の高密度化が起こってしまう。また300℃よりも高いと、巨大なボイドが生成しやすく、後述するシリカ／有機ポリマー複合体薄膜の均質性が低下する。

【0082】このようにして得られたシリカ／有機ポリマー複合体薄膜は、誘電率も低く、厚膜形成性があるので、これまで配線の絶縁部分として用いることもできるし、薄膜以外の用途、たとえば光学的膜や構造材料、フィルム、コーティング材などとして使用することも可能である。しかし、LSI多層配線の絶縁物としてさらに誘電率の低い材料を得ることを目的として、多孔性シリカ薄膜に変換することが好ましい。

【0083】シリカ／有機ポリマー複合体薄膜から絶縁性の多孔性シリカ薄膜へは、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜からポリマーを除去することによって行う。この時に、シリカ前駆体のゲル化反応が十分に進行していれば、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜中の有機ポリマーが占有していた領域が、多孔性シリカ薄膜中の空孔としてつぶれずに残る。その結果、空隙率が高く、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜を得ることができる。

【0084】有機ポリマーを除去する方法としては、加熱、プラズマ処理、溶媒抽出などが挙げられるが、現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能であるという観点からは、加熱がもっとも好ましい。この場合、加熱温度は用いる有機ポリマーの種類に依存し、薄膜状態で単に蒸散除去されるもの、有機ポリマーの分解を伴って焼成除去されるもの、およびその混合した場合があるが、通常の加熱温度は300～450℃、好ましくは350～400℃の範囲である。300℃よりも低いと有機ポリマーの除去が不充分で、有機物の不純物

が残るため、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜が得られない危険がある。また汚染ガス発生量も多い。逆に450°Cよりも高い温度で処理することは、有機ポリマーの除去の点では好ましいが、半導体製造プロセスで用いるのは極めて困難である。

【0085】加熱時間は10秒～24時間の範囲で行うことが好ましい。好ましくは10秒～5時間、特にこの好ましくは1分～2時間である。10秒より短いと有機ポリマーの蒸散や分解が十分進行しないので、得られる多孔性シリカ薄膜に不純物として有機物が残存し、誘電率が低くならない。また通常熱分解や蒸散は24時間以内に終了するので、これ以上長時間の加熱はあまり意味をなさない。加熱は窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性雰囲気下で行うのが好ましい。空気または酸素ガスを混入させたりといった酸化性雰囲気下で行うことも可能であるが、この場合には該酸化性ガスの濃度を、シリカ前駆体がゲル化する前に有機ポリマーが実質的に分解しないような濃度に制御することが好ましい。また雰囲気中にアンモニア、水素などを存在させ、シリカ中に残存しているシラノール基を失活させることによって多孔性シリカ薄膜の吸湿性を低減させ、誘電率の上昇を抑制することもできる。

【0086】以上の加熱条件下で本発明の有機ポリマーを除去した後の多孔性シリカ薄膜中の残渣ポリマー量は著しく低減されるので、先述したような有機ポリマーの分解ガスによる上層膜の接着力の低下や剥離などの現象がおこらない。尚、本発明の塗布組成物中の有機ポリマーがポリエーテルブロックコポリマーとシリカ前駆体に対して化学的に不活性な末端基を有するポリマーとを包含することで、さらにその効果が顕著になる。

【0087】本発明はシリカ／有機ポリマー複合体薄膜を形成するステップを経た後ポリマーを除去するステップを上記条件下で行うものであれば、そのステップの前後に任意の温度や雰囲気によるステップを経ても問題はない。本発明において加熱は、半導体素子製造プロセス中で通常使用される枚葉型縦型炉あるいはホットプレート型の焼成システムを使用することができる。もちろん、本発明の製造工程を満足すれば、これらに限定されるものではない。

【0088】以上、本発明の多孔性シリカ薄膜を用いることにより、機械強度が高く、かつ誘電率が充分に低いLSI用の多層配線用絶縁膜が成膜できる。本発明の多孔性シリカ薄膜の比誘電率は、通常2.8～1.2、好ましくは2.3～1.2、さらに好ましくは2.3～1.6である。この比誘電率は本発明の塗布組成物中の(B)成分の含有量により調節することができる。また、本発明の多孔性薄膜中には、BJH法による細孔分布測定において、20nm以上の空孔は実質上認められず、層間絶縁膜として好適である。通常10nm以上の孔は存在しない。

【0089】本発明により得られる多孔性シリカ薄膜は、薄膜以外のバルク状の多孔性シリカ体、たとえば反射防止膜や光導波路のような光学的膜や触媒担体はじめ断熱材、吸収剤、カラム充填材、ケーリング防止剤、増粘剤、顔料、不透明化剤、セラミック、防煙剤、研磨剤、歯磨剤などとして使用することも可能である。

【0090】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例および比較例をもって具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。多孔性シリカ薄膜製造用の塗布組成物および薄膜の評価は下記の方法により行った。

(1) シリカ組成比

本発明では塗布組成物中に含まれる官能性基の異なるアルコキシシラン等に由来する珪素原子を各々²⁹Si-NMRによるシグナルの面積から算出した数値で表し、それらを対比することで塗布組成物中に含まれるアルコキシシラン等の組成比としている。また、その塗布組成物を用いて製造される絶縁性薄膜中のアルコキシシラン等から得られるシリカの組成比も同様の測定方法で得ている。

【0091】一例として、アルコキシシランとしてテトラエトキシシラン(TEOS)、ジメチルジエトキシシラン(DMDES)及びビス(トリエトキシシリル)エタン(BSE)を用いた場合の薄膜中のDMDES起因のSi原子のモル% (シリカ組成比) の算出法を説明する。

装置: JEOL-ラムダ400

測定モード: NNE

30 試料管: 外径10mm、内径3mm

(塗布組成物、薄膜ともD化エタノール、TMSを少量添加)

積算回数: 1300回

PD (パルスディマー) 250秒

BF (ブロードニングファクター) 30Hz

以上の測定装置および測定条件から得られた数値を用いて以下に示す計算式より算出する。

$$DMDES \text{のモル\%} = 100 \times \frac{(D0 + D1 + D2)}{\{(T0 + T1 + T2 + T3 + T4) + (D0 + D1 + D2) + 2(B0 + B1 + B2 + B3)\}}$$

(式中、T0、D0及びB0はそれぞれ上記の装置で原料のTEOS、DMDES及びBSE中のエトキシ基が少なくとも一部加水分解されて水酸基となった化合物に帰属されるシグナル積分強度を表し、T1、D1及びB1はTEOS、DMDES及びBSE中の各Siの一箇所が隣接のSi原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、T2、D2及びB2はTEOS、DMDES、及びBSE中の各Siの二箇所が隣接のSi原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を

表し、T 3 及びB 3 はTEOS 及びBSE 中のSi の三箇所が隣接のSi 原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、T 4 はTEOS 中のSi の四箇所が隣接のSi 原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表す)。

【0092】(2) 比誘電率

ソリッドステートメジャーメント社製SSM495型自動水銀CV測定装置を用いて測定した。

(3) 膜厚測定

理学電機製RINT 2500を用いて測定した。測定条件は、発散スリット: 1/6°、散乱スリット: 1/6°、受光スリット: 0.15mmで検出器(シンチレーションカウンタ)の前にグラファイトモノクロメータをセットした。管電圧と管電流は、それぞれ40kVと50mAで測定したが、必要に応じて変えることができる。また、ゴニオメータの走査法は2θ/θ走査法で、走査ステップは0.02°とした。

(4) ヤングモジュラス

MTS Systems Corporation社製ナノインデンターDCMで測定した。測定方法は、バーコピッチ型のダイヤモンド製圧子を試料に押し込み、一定荷重に達するまで負荷したのちそれを除き、変位をモニターすることにより荷重-変位曲線を求めた。表面はコンタクトスティフネスが200N/mになる条件で認識した。硬度の算出は、以下の式による。

$$H = P/A$$

ここで、Pは印加した荷重であり、接触面積Aは接触深さhcの関数で次式により、実験的に求めた。

【0093】

【数1】

$$A = 24.5h_c^2 + \sum_{i=0}^{i-1} m \cdot h_c^{1/2i}$$

【0094】この接触深さは圧子の変位hと次の関係にある。

$$h_c = h - \varepsilon P/S$$

ここでεは0.75、Sは除荷曲線の初期勾配である。ヤングモジュラスの算出はスネドンの式によって求めた。

$$E_r = (\sqrt{\pi} \cdot S) / 2\sqrt{A}$$

ここで、複合弾性率Erは次式で表される。

$$E_r = [(1 - \nu s^2) / E_s + (1 - \nu i^2) / E_i]^{-1}$$

ここで、νはボアソン比、添字Sはサンプル、iは圧子を表す。本発明ではνi=0.07、Ei=1141GPa、また本材料のボアソン比は未知であるがνs=

0.18としてサンプルのヤングモジュラスEsを算出した。尚、本発明におけるヤングモジュラスは、0.8μ~1.2μmの膜厚で測定した。(5)ガス発生量: 島津製作所TGA-50を用いて熱重量分析(TGA)を行い、室温から20°C/分で425°Cまで昇温し、425°Cで60分間保持した前後の重量減少率(重量%)

をガス発生量とした。

【0095】

【実施例1】テトラエトキシシラン16.5g、ジメチルジエトキシシラン5.0g、ビス(トリエトキシシリル)エタン14.1g、エタノール58.8g、水40.5g、0.1mol/1の硝酸8.3gを混合し、40°Cにて6時間攪拌し反応させた。該溶液45gをとり、乳酸エチル20gを加え、50°C、50mmHgにて溶媒を留去し、18.1gまで濃縮した後、水5.6g、エタノール0.78g、乳酸エチル30.8gを加えた。得られた溶液のうち5gにポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコール(数平均分子量6400、ポリプロピレングリコール部分の数平均分子量は3200)0.48gを加え、本発明の塗布溶液を得た。該溶液中のジメチルジエトキシシラン等由来のSi原子は17モル%であった。当溶液を6インチシリコンウェハ上に3ml滴下し、1500rpmにて60秒間回転塗布した。その後空気中120°Cにて1分間、窒素雰囲気下200°Cにて1時間、続いて窒素雰囲気下400°Cにて1時間加熱焼成して、膜厚が1.13μmの多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.0、ヤングモジュラスは4.80GPaであった。さらにガス発生量は2%未満であった。

【0096】

【実施例2】ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコール0.48gのうち0.42gをポリエチレングリコールジメチルエーテル(数平均分子量600)で置き換えた以外には実施例1と同一の操作を行い、膜厚が0.70μmの多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.1、ヤングモジュラスは5.70GPaであった。ガス発生量は1%未満であった。

【0097】

【比較例1】ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールの代わりにポリブロピレングリコール(数平均分子量3000)0.48gを用いた以外には実施例1と同一の操作を行い、膜厚が0.95μmの多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.10、ヤングモジュラスは3.38GPaであり、実施例1および2と比較して誘電率は同程度であるが、機械強度は低いという結果であった。

【0098】

【実施例3】テトラエトキシシラン5.29gとジメチルジエトキシシランを1.00gおよびビス(トリエトキシシリル)エタン1.12g、さらに数平均分子量が6400のポリエチレングリコールポリブロピレングリコールポリエチレングリコールブロックコポリマー(ポリブロピレングリコール部分の数平均分子量は320

0)を2.0g加え、さらに水8.1g、エタノール11.75gおよび0.1N硝酸1.65gとを混合し、35°Cで3時間反応させたあとで、本発明の塗布溶液を得た。該溶液中のジメチルジエトキシシラン等由来のSi原子は15モル%であった。該溶液を6インチシリコンウェハー上に3ml滴下し、1050rpmにて60秒間回転塗布した。その後空気中120°Cにて1分間、窒素雰囲気下200°Cにて1時間、続いて窒素雰囲気下400°Cにて1時間焼成して、膜厚が0.91μmの多孔性シリカ薄膜を得た。当薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.1、ヤングモジュラスは5.50GPaであり、ガス発生量は2%未満であった。

【0099】

【比較例2】メチルトリメトキシシラン243.6g、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン214.5g、プロビレングリコールモノプロビルエーテル559.3g、メチル-n-ベンチルケトン239.7gの混合溶液に、マレイン酸1.0gを水162.0gに溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cで2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。*

*尚、この場合の固形分濃度は、シリカ前駆体が完全に加水分解および縮合反応したものをシリカの固形分として計算した。

【0100】上記で得たポリシロキサンゾル100gに、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマー(三洋化成(株)製、ニューポール61(HO-PEO₂-PPO₃₀-PEO₂-OH相当)8.6gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウェハー上にスピンドルコート法により塗布し、10大気中80°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空中で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空中425°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた薄膜の比誘電率は2.4、ヤングモジュラスは4.1GPaであり、またガス発生量は2%以上であった。

【0101】

【発明の効果】本発明による多孔性シリカ薄膜は、比誘電率が十分に低く安定で、半導体素子の銅配線工程におけるCMP工程に十分耐え、ピア形成時のガス発生が少ないので、LSI多層配線用基板や半導体素子の絶縁膜用として最適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 DF002 DL021 DL031 NA11

NA17 NA21

5F058 AA10 AC03 AC10 AF04 AG01

AH02 BA20 BC02 BC20 BF46

BH01 BJ02

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年8月11日(2005.8.11)

【公開番号】特開2003-89769(P2003-89769A)

【公開日】平成15年3月28日(2003.3.28)

【出願番号】特願2001-283539(P2001-283539)

【国際特許分類第7版】

C 09 D 183/04

C 09 D 171/00

C 09 D 183/02

C 09 D 183/14

H 01 L 21/316

【F I】

C 09 D 183/04

C 09 D 171/00

C 09 D 183/02

C 09 D 183/14

H 01 L 21/316

G

【手続補正書】

【提出日】平成17年1月26日(2005.1.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0091】

一例として、アルコキシシランとしてテトラエトキシシラン(TEOS)、ジメチルジエトキシシラン(DMDES)及びビス(トリエトキシシリル)エタン(BSE)を用いた場合の塗布組成物中のDMDES起因のSi原子のモル%(シリカ組成比)の算出法を説明する。

装置: JEOL-ラムダ400

測定モード: NNE

試料管: 外径10mm、内径3mm

(塗布組成物、薄膜ともD化エタノール、TMSを少量添加)

積算回数: 1300回

PD(パルスディレー) 250秒

BF(ブロードニングファクター) 30Hz

以上の測定装置および測定条件から得られた数値を用いて以下に示す計算式より算出する。

$$DMDES \text{ のモル\%} = 100 \times \frac{(D0 + D1 + D2) / (T0 + T1 + T2 + T3 + T4) + (D0 + D1 + D2) / (B0 + B1 + B2 + B3)}{(D0 + D1 + D2) / (B0 + B1 + B2 + B3)}$$

(式中、T0、D0及びB0はそれぞれ上記の装置で原料のTEOS、DMDES及びBSE中のエトキシ基が少なくとも一部加水分解されて水酸基となった化合物に帰属されるシグナル積分強度を表し、T1、D1及びB1はTEOS、DMDES及びBSE中の各Siの一箇所が隣接のSi原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、T2、D2及びB2はTEOS、DMDES、及びBSE中の各Siの二箇所が隣接のSi原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、T3及びB3はTEOS及びBSE中のSiの三箇所が隣接

の S i 原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、T 4 は T E O S 中の S i の四箇所が隣接の S i 原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表す)。